

УДК 544.319

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ $R_2Cu_2O_5$
($R = Dy, Ho, Er, Tm$)****Чумилина Л.Г.****научный руководитель д-р хим. наук Денисов В. М.*****Сибирский федеральный университет***

Открытие сверхпроводимости в $RBa_2Cu_3O_{7-x}$ стимулировало интенсивные исследования других купратов редкоземельных элементов (R). В системе R-Cu-O образуются соединения стехиометрии R_2CuO_4 , где R – легкие элементы (от Pr к Gd), и $R_2Cu_2O_5$ с тяжелыми R (от Tb до Lu). Последние вызывают большой интерес у исследователей, так как являются полупроводниками с высоким удельным сопротивлением, а также обладают антиферромагнитным упорядочением при низких температурах. Вследствие этого основное число работ посвящено исследованию магнитных свойств соединений, существующих в системе R-Cu-O, а сведений о термодинамических свойствах очень мало. Отсутствие информации о величинах температурной зависимости теплоемкости, необходимой для проведения термодинамических и теплофизических расчетов, не позволяет прогнозировать условия синтеза и применения данных соединений. Кроме этого, теплоемкость является объемной термодинамической характеристикой вещества и дает возможность в ряде случаев определить особенности фазовых переходов. Таким образом, целью работы являлось исследование температурной зависимости теплоемкости для соединений типа $R_2Cu_2O_5$, где $R = Dy, Ho, Er, Tm$.

Керамические образцы $Dy_2Cu_2O_5$, $Ho_2Cu_2O_5$, $Er_2Cu_2O_5$, $Tm_2Cu_2O_5$ получали твердофазным

синтезом. Стехиометрическую смесь из оксидов CuO и R_2O_3 смешивали, прессовали в таблетки и отжигали на воздухе при 1273 К в течение 25 ч с пятью промежуточными помолами и прессованием. Состав полученных образцов контролировался рентгенофазовым анализом, который проводился на приборе X'Pert Pro фирмы Panalytical (Нидерланды) с полупроводниковым детектором PIXcel и графитовым монохроматором на вторичном луче (излучение $CuK\alpha_{1,2}$). Для примера на рис. 1 приведена дифрактограмма для соединения $Er_2Cu_2O_5$.

Теплоемкость измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе STA 449C Jupiter. Эксперименты проводили в платиновых тиглях при скорости нагрева 20 К/мин в потоке аргона со скоростью подачи газа 25 мл/мин. В качестве вещества сравнения использовали сапфир $\alpha-Al_2O_3$.

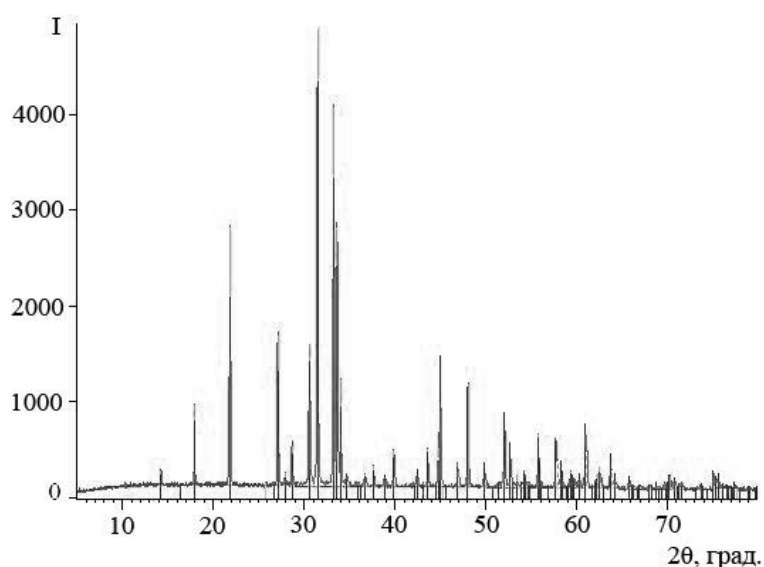
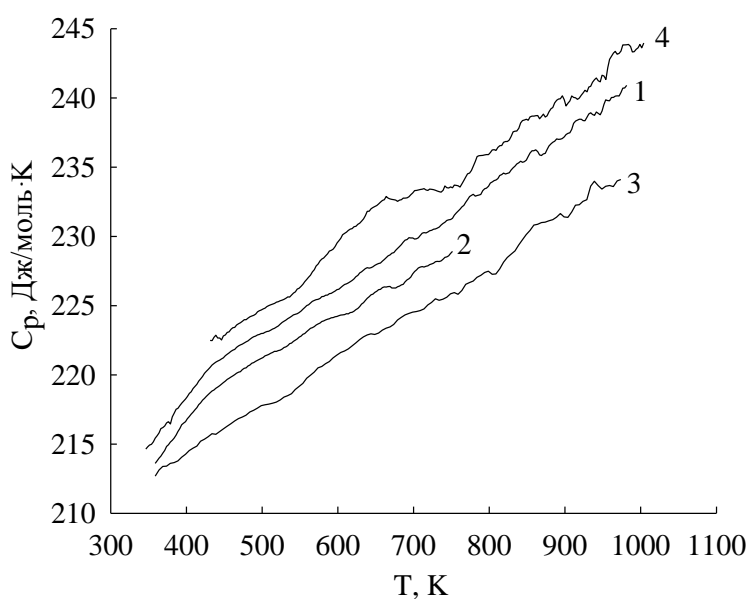


Рис.1 - Дифрактограмма $Er_2Cu_2O_5$ при комнатной температуре

Температурный интервал измерений подбирали на основе предварительно проведенного дифференциального термического анализа.

На рис. 2 в представлены температурные зависимости молярной теплоемкости для исследованных соединений. Из приведенных результатов следует, что с ростом температуры значения C_p закономерно возрастают. Установлено, что с увеличением порядкового номера R в соединениях значения теплоемкости уменьшаются. Исключением является соединение $Tm_2Cu_2O_5$. Из литературных данных известно, что лантаноидам присущ тетрад-эффект - тип зависимости некоторых свойств f -элементов от порядкового номера, из-за которого весь ряд, начиная с лантана и заканчивая лютецием, разделен на тетрады, т.е. на четыре группы элементов с близкими свойствами: La—Nd, Pm—Gd, Tb—Er, Tm—Lu. Таким образом, тулий относится к другой тетраде в отличие от диспрозия, гольмия и эрбия. Это может являться причиной резкого увеличения значений теплоемкости $Tm_2Cu_2O_5$.



1 - $Dy_2Cu_2O_5$; 2 - $Ho_2Cu_2O_5$;
3 - $Er_2Cu_2O_5$; 4 - $Tm_2Cu_2O_5$

Рис.2 - Температурная зависимость теплоемкости для соединений $R_2Cu_2O_5$

Для соединений, содержащих Ho, Er и Tm, полученные значения теплоемкости описываются классическим уравнением Майера – Келли $C_p = a + bT - cT^{-2}$ (Дж/(моль·К)):

- $Ho_2Cu_2O_5$ (359 – 751 K):

$$C_p = 216,72 + 18,40 \cdot 10^{-3}T - 11,92 \cdot 10^{-5}T^{-2}; \quad (1)$$

- $Er_2Cu_2O_5$ (359 – 974 K):

$$C_p = 200,50 + 34,50 \cdot 10^{-3}T - 7,38 \cdot 10^{-5}T^{-2}; \quad (2)$$

- $Tm_2Cu_2O_5$ (431 – 1004 K):

$$C_p = 210,32 + 33,7 \cdot 10^{-3}T - 5,45 \cdot 10^{-5}T^{-2}. \quad (3)$$

Для соединения $Dy_2Cu_2O_5$ зависимость $C_p = f(T)$ лучше описывается уравнением: $C_p = a + bT + cT^{-2} + 2,36 \cdot 10^3 T^{-0,5}$ (Дж/(моль·К)):

- $Dy_2Cu_2O_5$ (346 – 981 K)

$$C_p = 97,58 + 73,7 \cdot 10^{-3}T - 42,91 \cdot 10^{-5}T^{-2} + 2,36 \cdot 10^3 T^{-0,5}. \quad (4)$$

На основании этих данных по известным термодинамическим уравнениям $\Delta H = \int C_p(T) dT$ и $\Delta S = \int C_p(T) dT / T$ рассчитаны термодинамические функции.